

Der spektrographische Thalliumnachweis in Harn und Leber

von

Wolfgang Blanz

aus Groß-Betschkerek/Jugoslawien

1965

1967 № 171



Digitized by the Internet Archive
in 2026



Aus dem Institut für Gerichtliche Medizin und Kriminalistik
der Universität Erlangen-Nürnberg
Direktor: Prof. Dr. Dr. E. Weinig

Der spektrographische Thalliumnachweis
in Harn und Leber.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Medizinischen Fakultät
der
Friedrich-Alexander-Universität
zu
Erlangen - Nürnberg

vorgelegt von
Wolfgang Blanz
aus Groß-Betschkerek/Jugoslawien

Erlangen 1965

Gedruckt mit Erlaubnis der Medizinischen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg

Dekan: Prof. Dr. Dr. Gerhard Steinhardt

Referentin: Priv.-Doz. Dr. Dr. Marika Geldmacher-
v. Mallinckrodt

Korreferent: Prof. Dr. Dr. Emil Weinig

Tag der mündlichen Prüfung: 29. 10. 1965

INHALTSVERZEICHNIS

=====

	Seite
<u>Der spektrographische Thalliumnachweis</u>	
<u>in Harn und Leber</u>	6
A. Einleitung	6
=====	
B. Methoden zur Thalliumbestimmung	7
=====	
1. <u>Verfahren auf chemischer und physiko-</u>	
<u>chemischer Grundlage</u>	7
a) Gravimetrische Methode	7
b) Manganometrische Methode	7
c) Jodometrische Methode	8
d) Nephelometrische Methode	9
e) Kolorimetrische und fluorometrische	
Methode	9
f) Kritische Betrachtung	11
2. <u>Verfahren auf physikalischer</u>	
<u>Grundlage</u>	12
a) Polarographie	12
Definition	12
Prinzip	13
Polarographische Arbeiten	13
Kritische Betrachtung	14
b) Voltametrie	14
c) Aktivierungsanalyse	15
d) Spektrographie	15
Historisches	16
Neuere Entwicklung	16
Prinzip	17

	Seite
Spektrographische Arbeiten	18
aa) Anregung durch kondensierte Funkenentladung und Verdamp- fungsanalyse	18
bb) Anregung durch Hochspannungs- wechselstrombogen	19
cc) Anregung durch Gleichstrom- kohlebogen	19
dd) Anregung durch Lichtbogen	19
 C. Eigene Untersuchungen	 20
=====	
 I. <u>Versuche zur Feststellung der Grenze des Thalliumnachweises mit dem verwendeten Spektrographen</u>	 20
1. Einpipettieren und Eintrocknen der Untersuchungslösung	20
2. Spektrographische Untersuchung in Kohlendioxidatmosphäre	21
3. Vermischen der Untersuchungslösung mit Spektralkohlepulver nach Opitz	21
4. Diskussion der Empfindlichkeitsstei- gerung	22
5. Spektrographische Untersuchung in Argonatmosphäre	22
a) Nutzbarmachung empfindlicherer Nachweislinien	22
b) Durchleiten von Argon als indif- ferentes Gas	23
c) Änderung der Anregungsbedingungen	23
d) Spektrographie und Auswertung	23

	Seite
II. <u>Harn</u>	24
1. Zu erwartende Thalliumkonzentrationen im Harn nach subletalen und letalen Vergiftungen	24
2. Notwendigkeit von Abtrennungsmethoden	26
a) Konzentrationsfällung	26
b) Extraktionsmethoden	27
3. Thalliumnachweis im Harn	28
a) Veraschung der organischen Substanz	28
b) Extraktion des Thalliums	28
c) Spektrographie in Argonatmosphäre und Auswertung	29
d) Diskussion des Ergebnisses	29
III. <u>Leber</u>	29
1. Thalliumgehalte in der Leber nach letalen Vergiftungen	29
2. Thalliumnachweis in der Leber	30
3. Diskussion des Ergebnisses	30
IV. <u>Praktische Anwendung des Verfahrens auf zwei forensische Fälle</u>	31
D. Zusammenfassung =====	32
E. Literaturverzeichnis =====	33

Der spektrographische Thalliumnachweis
in Harn und Leber.

A) Einleitung

Zum ersten Mal wurde von Haberda 1928 über eine Thalliumvergiftung mit tödlichem Ausgang berichtet. Seither sind von einer großen Anzahl anderer Autoren Thalliumintoxikationen beschrieben worden.

Nicht selten traten in früheren Jahren bei Thalliummedikationen schwere Vergiftungserscheinungen auf, als noch Thallium (I)-Salze als Epilationsmittel, z.B. bei Mikrosporie des Kopfes, zur Anwendung kamen. Jedoch ist diese therapeutische Methode wegen der vielgestaltigen toxischen Nebenwirkungen schnell wieder aufgegeben worden, zudem nach Einführung der Antibiotika temporäre Epilation im allgemeinen überflüssig wurde (Riecke).

In einer neueren Arbeit greifen H.C. Friedrich und H. Friedrich allerdings in Fällen von Alopecia areata, Alopecia post partum und postclimacterica, sowie bei anderen Formen von Haarausfall nicht narbiger Ursachen auf eine Thalliummedikation in Kombination mit Vitamin A, B₆ und D₃ zurück.

Für den starken Anstieg von Thalliumvergiftungen ist der Grund aber hauptsächlich darin zu suchen, daß Thallium zur Schädlingsbekämpfung in ausgedehntem Maße Verwendung findet und z.B. in Form der Präparate "Zeliopaste" und "Zelioweizen" dem Publikum leicht zugänglich ist. Es sind nicht nur Unglücksfälle häufiger geworden, sondern es sind auch Selbstmorde und Morde mit Thallium vorgekommen. Damit hat die Thalliumvergiftung gerichtsmedizinisch eine große Bedeutung erlangt.

Preuss hält es für wichtig, daß für derartige Gifte, wie sie die "Zeliopaste" und der "Zelioweizen" darstellen, nur solche Stoffe verwendet werden, die analytisch leicht, zuverlässig und auch nach langer Zeit nachweisbar sind. Ein Mißbrauch ist zwar nicht zu verhindern, aber leichter kontrollierbar und feststellbar.

B) Methoden zur Thalliumbestimmung =====

Um Thallium nachzuweisen, sind in den letzten Jahrzehnten zahlreiche Verfahren ausgearbeitet und angewandt worden, die z.T. auch für forensische Zwecke Verwendung gefunden haben.

1. Verfahren auf chemischer und physikochemischer Grundlage.

Für die analytische Bestimmung von Thallium auf chemischer und physikochemischer Grundlage existieren viele Methoden, vor allem gravimetrische, manganometrische, jodometrische, nephelometrische, kolorimetrische und fluorometrische.

a) Gravimetrische Methode

Thallium läßt sich in Form von unlöslichen Salzen auf verschiedene Art und Weise ausfällen. Moser und Reif (1930) bestimmen z.B. das Thallium gravimetrisch durch Fällung und Wägung als Thallochromat.

b) Manganometrische Methode

Bodnár und Terényi (1926) veraschen die organische Substanz, extrahieren die verkohlte Masse mit heißer, verdünnter Schwefelsäure und bestimmen das Thallium maßanalytisch mittels Oxydation der Thalloionen zu Thalliionen mit Kaliumpermanganat in salzsaurer Lösung.

Schee (1928) beschreibt eine volumetrische Bestimmung des Thalliums, wobei in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumferricyanid das Thallium in unlösliches Thalliumhydroxyd übergeführt und abfiltriert wird. Die äquivalente Menge des dabei bestimmten Thalliumsulfats lag zwischen 0,02 g und 0,001 g.

Eine neuere Methode stellt die manganometrische Titration in alkalischer Lösung mit potentiometrischer Endpunktanzeige von I.M. Issa und R.M. Issa (1954) dar. Auch dreiwertiges Thallium kann hierbei bestimmt werden, dann allerdings muß vorher mit Schwefeldioxyd reduziert werden. Bis $5 \mu\text{g}$ Thallium in $5 \cdot 10^{-5} \text{ n}$ -Lösung sollen bei der Titration mit $3 \cdot 10^{-4} \text{ n}$ -Kaliumpermanganatlösung noch auf 2% genau erfaßt werden.

c) Jodometrische Methode

Fridli (1930) bestimmte das Thallium jodometrisch in Leichteilen. Sein Verfahren beruht auf der Tatsache, daß das Thallium in saurer Lösung aus zugesetztem Kaliumjodid Jod frei macht. Das ausgeschiedene Jod wird mit einer Thiosulfatlösung im bekannten Überschuß versetzt und gebunden. Der Rest an nicht umgesetztem Thiosulfat wird dann jodometrisch ermittelt. Die Bestimmungen liegen nur im Milligrammbereich (1 - 10 mg Thallium in 50 - 100 g organischer Substanz).

Von den volumetrischen Verfahren ist für Thalliummengen von weniger als einem Milligramm auch die jodometrische Titration nach Sill und Peterson (1949) geeignet. Bei dieser mikroanalytischen Methode geben die Autoren eine Genauigkeit von etwa 0,02 ml (0,001 n - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung) an, was also 0,002 mg Thallium entspricht. Störungen

werden dabei von Kupfer, Eisen, Gold, unter Umständen auch von Arsen und Antimon hervorgerufen.

d) Nephelometrische Methode

Stich (1929) wertete in einem toxikologischen Fall die braune Thalliumsulfidfällung zu einer nephelometrischen Bestimmung aus, wobei er eine Empfindlichkeit bis zu wenigen Milligramm erreichte.

Auch für den Mikrogrammbereich existiert eine nephelometrische Methode. Von Pavelka und Morth (1932) wird die Reaktion von Thalloionen in salpetersaurer Lösung mit Phosphomolybdänsäure unter Bildung von Thalliumphosphomolybdat vorgeschlagen, welches bei überschüssigem Phosphomolybdat als gelbes Hydrosol in Lösung bleibt. Als Empfindlichkeit für diese Methode wird 20-100 µg/ml angegeben.*

e) Kolorimetrische und fluorometrische Methode

Shaw (1933) zerstörte zunächst die organische Substanz nach Fresenius-Babo, oxydierte dann thallochlorid zu Thallichlorid und reduzierte schließlich Thallichlorid mit Kaliumjodid zu Thallochlorid. Das dabei entwickelte Jod benützte er zu einer kolorimetrischen, quantitativen Auswertung.

Fischer (1937) und Bambach (1940) ziehen auch die mit Dithizon gebildete Färbung zu einer kolorimetrischen Bestimmung des einwertigen Thalliums heran.

Sill und Peterson (1949) machten sich die von Hilsch (1937) gefundene Fluoreszenz von alkalischlchloridhaltigen Thalliumchloridlösungen zunutze und verwendeten diese zu einem quantitativen Verfahren, womit noch Thalliummengen bis zu 20 ng/ml bestimmbar sind.

Bock und Zimmer (1963) verfeinerten die fluorometrische Bestimmungsmethode von Thallium und erreichten dadurch gegenüber den Angaben von Sill und Peterson eine Steigerung der Empfindlichkeit auf 2 ng Thallium/ml.

Eine weitere fluorometrische Mikrobestimmung von Thallium, und zwar mit Rhodamin B, ist von Kisser (1963) beschrieben worden: Das Thallion bildet im sauren Milieu mit dem basischen Farbstoff Rhodamin B eine rot-violett gefärbte, schwerlösliche Komplexverbindung, die nach Lösung in Benzol im Ultraviolettlicht eine intensiv orange-rote Fluoreszenz zeigt. Diese Eigenschaft konnte zu einer empfindlichen Tüpfelreaktion für Thallium entwickelt werden. Die thalliumhaltige Probe wird bei Anwesenheit von Schwefelsäure mit einer benzolischen Rhodamin B - Lösung extrahiert und die Fluoreszenzintensität des Extrakts gemessen. Nach dieser Methode sind noch 0,1 µg erfassbar. Die relative Fehlerbreite bei einem Gehalt von 5 µg Thallium bleibt unter 5 %.

Dasselbe Prinzip liegt einer neuen Arbeit von J. Duvivier, Versie, Bonnard und Noirfalise (1964) zugrunde, wo nach Mineralisierung des organischen Materials Thallium als Sulfid gefällt, anschließend nach Zurücklösung in Salzsäure oxydiert und an Rhodamin B gebunden wird. Die Eigenschaft, daß der benzollösliche Komplex bei 540 mµ ein Absorptionsmaximum besitzt, wird zu einer kolorimetrischen Bestimmung ausgenutzt. Die Empfindlichkeit von reinen Lösungen betrug 1 µg Thallium, während im biologischen Material bei einem Fehler von 3,5 % nur noch 30 µg Thallium, bei einem Fehler von 8 % aber noch 10 µg Thallium zu bestimmen waren.

f) Kritische Betrachtung

Bei eingehender kritischer Betrachtung all dieser Analysenmethoden kommt man jedoch zu dem Ergebnis, daß sie zum Teil mit erheblichen Mängeln behaftet sind.

Durch die gravimetrischen Methoden lassen sich nur größere Mengen bestimmen.

Die manganometrischen Titrationen haben den Nachteil mangelnder Spezifität. Infolge der chemischen Verwandtschaft von Thallium mit Stoffen, die eine ähnliche Reduktionsfähigkeit aufweisen, und in Harn und Leber pathologischerweise, aber auch schon normalerweise vorkommen können, wie zum Beispiel Schwermetalle, kann dieser rein chemische Nachweis durch seine mangelnde Spezifität zu keinem einwandfreien Ergebnis führen. Ein weiterer Nachteil dieser Bestimmungen ist die z.T. geringe Empfindlichkeit der älteren Methoden, die bei kleinerem Thalliumgehalt das Analysenergebnis unsicher oder gar unbrauchbar machen, insbesondere, wenn nur geringe Mengen Ausgangsmaterial zur Verfügung stehen, was in der Kriminallistik häufig der Fall ist.

Die jodometrische Bestimmung wird durch alle Oxydationsmittel gestört, die wie Thallium die Fähigkeit besitzen, in saurem Milieu aus einer Kaliumjodidlösung Jod in Freiheit zu setzen.

Die Nephelometrie des Thalliums mit Schwefelwasserstoff ist ebenfalls unspezifisch, weil durch Schwefelwasserstoff noch andere Substanzen gefällt werden und Trübungen durch verschiedene Stoffe auftreten können. Dagegen hat die nephelometrische Bestimmung mit Phosphomolybdänsäure

den Nachteil, daß schon bei Anwesenheit von Neutralsalzen Kornvergrößerungen und Ausflockungen auftreten, die eine Reproduktion der Bestimmung verhindern würden.

Die mit Dithizon gebildete Färbung kann trotz der großen Empfindlichkeit nicht als eine spezifische Thalliumreaktion angesehen werden, da Dithizon ein Gruppenreagens auf Schwermetalle darstellt.

Die fluorometrischen Bestimmungen sind auch mit Unsicherheiten behaftet. So entstehen z.B. bei einer unvollständigen Veraschung stets geringe Mengen sauer reagierender aromatischer Polynitroverbindungen, wie Pikrinsäure, Trinitroresorcin u.ä., die mit Rhodamin B gleichfalls benzollösliche, fluoreszierende Komplexe bilden, und so einen größeren Thalliumgehalt vortäuschen (Kisser).

2. Verfahren auf physikalischer Grundlage

Die Vielzahl von Unzulänglichkeiten der besprochenen Methoden läßt es sicherer erscheinen, in der Gerichtlichen Medizin für den qualitativen Thalliumnachweis weitgehend auf chemische und physikochemische Nachweismethoden zu verzichten. Vorzug gebührt unzweifelhaft den physikalischen Methoden, wie Polarographie, Voltametrie, Aktivierungsanalyse und Spektrographie.

a) Polarographie

Definition

Heyrovský definiert die polarographische Methode mit folgenden Worten: "Die Polarographie ist eine die elektrolitischen Vorgänge benützende Analysenmethode, bei der aus der Gestalt der Stromspannungskurve die Art und Menge gewisser Bestandteile von Lösungen bestimmt wird."

Prinzip

Eine Elektrode besteht aus einer Kapillare, aus der Quecksilber tropfenweise in die zu untersuchende Lösung fällt. Die andere Elektrode wird von dem am Boden des Gefäßes befindlichen Quecksilberspiegel gebildet. Der an die Elektroden angelegte Strom wird gesteigert und der Strom, der durch die Lösung fließt, mittels eines empfindlichen Galvanometers gemessen. Bei Anwesenheit von verschiedenen, in Lösung befindlichen Substanzen werden bei gewissen Spannungen Stromanstiege registriert, welche Arten und Mengen der Bestandteile anzeigen.

Polarographische Arbeiten

Auf die große Bedeutung dieses Verfahrens für die Gerichtliche Medizin und Kriminalistik hat Weinig (1941) erstmals aufmerksam gemacht. Mit der Polarographie steht eine Methode zur Verfügung, mittels der sich auch bei sehr geringem Ausgangsmaterial ein recht sicherer, schneller und vor allem bequemer Nachweis durchführen läßt, besonders weil auf leicht auswertbaren Polarogrammen die qualitative und quantitative Analyse in einem einzigen, leicht reproduzierbaren Arbeitsgang zusammengefaßt wird.

Bei den von Weinig (1944), Weinig, G. Neugebauer und I. Neugebauer (1955) und Weinig und Gg. Schmidt (1963) durchgeführten polarographischen Untersuchungen über die Bestimmung verschiedener Metalle in organischem Material stellte sich als beste Methode zur Zerstörung der organischen Substanz die feuchte Veraschung heraus. Bei der von Forche (1938) angegebenen Veraschung unter Verwendung von Schwefelsäure, Salpetersäure und schließlich Perchlorsäure erhält man ein weißes Salzgemisch als Rückstand, welcher anschließend mit einer alkalischen Kalium-Natrium-Tartratlösung versetzt und extraktiv behandelt wird, da Thallium als Tartratkomplex leicht löslich ist.

Nach weiteren Arbeitsgängen wird anschließend unter Stickstoffatmosphäre polarographiert. Dabei wurden Empfindlichkeiten von ca. 2 µg Thallium/Probe erreicht. Meist wurde von ca. 50 ml Harn ausgegangen. Die Fehlerbreite betrug bei Konzentrationen von über 0,1 mg Thallium/l $\pm 10\%$.

K.H. Neeb (1956) gibt für seine polarographischen Bestimmungen kleiner Thalliummengen sogar 0,4 µg Thallium/ml als Grenzkonzentration an, allerdings bei reinen Lösungen. Bei Verwendung von 0,2 - 0,3 ml Lösung läßt sich sogar noch 0,1 µg Thallium bestimmen. Der Fehler liegt selbst im Bereich sehr kleiner Thalliumgehalte noch bei ca. 2 %.

Kritische Betrachtung

Um den bei derartigen Mikrobestimmungen auftretenden störenden Einfluß von Fremdionen auf die Stufenhöhe des Thalliums zu beseitigen, wurden Abtrennungsmethoden erforderlich, durch die Thallium möglichst von allen anderen Elementen qualitativ abgeschieden werden kann. So viele Vorteile die Polarographie bei der praktischen Durchführung auch bietet, so ist sie dennoch erheblichen Störungen unterworfen, z.B. durch die Metalle Blei und Wismut, wenn vorher keine genaue Abtrennung der störenden Substanzen erfolgt ist, sodaß die Befunde bei Untersuchungen immer auch durch spezifischere Verfahren, wie z.B. die Spektrographie, gesichert werden müssen.

b) Voltametrie

Bei sehr kleinen Thalliumkonzentrationen werden mit der Extraktionsmethode nach Geilmann (1950) und anschließender Voltametrie, einer abgewandelten speziellen polarographischen Technik (R. Neeb, 1959), noch Spuren bis zu 0,1 ng/ml erfaßt. Doch derart geringe Mengen sollen bei dieser Arbeit nicht in Betracht kommen.

c) Aktivierungsanalyse

Ein neueres Verfahren, das besonders für geringste Mengen Thallium zur Anwendung kommen kann, ist die Aktivierungsanalyse, wobei die durch einen Neutronenfluß künstlich hervorgerufene Radioaktivität eines chemischen Elementes zu einem empfindlichen und mehr oder weniger genauen Nachweis ausgenützt wird. Die auf diesem Prinzip entwickelten Analysenverfahren dürften zu den empfindlichsten zählen, so wurden z.B. von Specht und Rohner (1960) in 3,3 mg Brusthaar noch 0,05 µg Thallium gefunden.

Die Aktivierungsanalyse besitzt zwar ebenso wie die später zu besprechende Spektrographie den Vorzug einer ausgezeichneten Spezifität, ist jedoch durch den erheblichen apparativen Aufwand nur für spezielle Zwecke anwendbar und bleibt somit wegen ihrer Kostspieligkeit nur wenigen Instituten vorbehalten. Außerdem arbeitet die Aktivierungsanalyse bei makroskopischen Mengen nicht mehr so genau wie andere Verfahren.

d) Spektrographie

Neben den erwähnten Methoden hat sich besonders die Anwendung der Emissionsspektralanalyse bewährt. Diese stellt ein Verfahren dar, das höchste Eindeutigkeit und Empfindlichkeit des Nachweises gewährleistet, das zudem noch erlaubt, die Ergebnisse durch Fixierung auf Filme dokumentarisch festzulegen. Neben ganz wenigen Verfahren, wie z.B. der Massenspektrometrie und der Aktivierungsanalyse, besitzt die Spektrographie eine absolute Spezifität des Nachweises, die in der forensischen Begutachtung von Vergiftungen unbedingt gefordert werden muß.

Historisches

Schon 1867 hat Marmé bei Tierversuchen nach vorherigem Aufschluß und Elektrolyse im Flammenspektrum Thallium nachgewiesen. Nach seinen Angaben gelang es ihm, noch den billionsten Teil eines Grammes schwefelsauren Thalliums in 100 ml Harn sehr gut nachzuweisen(!). Nähere Einzelheiten über die Apparatur sind nicht angegeben. Diese außerordentliche Empfindlichkeit konnte, soweit bekannt, nicht bestätigt werden. Auch mit modernen leistungsfähigen Spektrographen liegen die Grenzwerte des Thalliumnachweises wesentlich höher.

Über eine spektrographische Bestimmung von Thallium in organischer Substanz wird zum ersten Mal von Goroncy und Berg (1933) berichtet. Sie verwendeten schon den Salpeter-Schwefelsäureaufschluß. Die unterste Grenze des Thalliumnachweises lag bei ihren Versuchsanordnungen etwa bei 0,001 mg Thallium/ml. Der Fehler hat an den Grenzwerten mit 100 % und mehr einen beträchtlichen Wert, der bei größeren Mengen allerdings relativ kleiner wird.

Neuere Entwicklung

In den letzten Jahren wurden für Thallium mehrere spektrographische Analysenverfahren beschrieben. Doch die apparativen Ausrüstungen der einzelnen Institute sind so mannigfaltig, daß infolge verschiedener Versuchsbedingungen, wie z.B. unterschiedliche Spektrenanregung, Gitter, Elektrodenmaterialien usw., größere Differenzen in den Angaben der Nachweisgrenzen aufgetreten sind. Um die Unterschiede zu verstehen, ist es notwendig, erst auf die Grundtatsachen der Spektralanalyse einzugehen.

Prinzip

Die älteste und einfachste Energiequelle zur Anregung von Spektren ist die Flamme; jedoch ist hierbei die auf die Atome übertragene Energie verhältnismäßig gering, sodaß nur Elemente mit niedriger Anregungsenergie zum Leuchten gebracht werden, wie z.B. Alkali- und Erdalkalimetalle. Für den Nachweis von Schwermetallen wie Thallium sind größere Anregungsenergien erforderlich. Diese liefert in erster Linie die elektrische Entladung zwischen zwei Elektroden, die das Untersuchungsmaterial enthalten. Überblickt man die Vielfalt der Anregungsmöglichkeiten, so sind sie nur auf zwei grundsätzliche Typen zurückzuführen:

Einerseits "harte", stromstarke Funkenentladungen, die genügend Momentanenergie liefern, um die Atome in großer Zahl zu ionisieren, und somit hauptsächlich "Funkenlinien" (Ionen) erzeugen; andererseits "weiche", energiearme Entladungen, deren geringe Momentanenergie in der Mehrzahl nur "Bogenlinien" (Atome) hervorrufen.

Zwischen beiden Extremen sind Zwischenstufen möglich. Die gebräuchlichsten Formen der ersten Anregungsart, des Funkenübergangs, sind der kondensierte Funke (= sog. Feußner'scher Funke), der Hochfrequenzfunke und der Niederspannungsfunke. Bei der weichen Entladungsform, dem Lichtbogen, kommen der Gleichstrombogen, der Abreißbogen und der Hochspannungswechselstrombogen zur Anwendung.

Die Bogenspektren bieten den Vorteil einer ausgezeichneten Klarheit, da die Ionenlinien (=Funkenlinien) unterdrückt und andererseits die Atomlinien (=Bogenlinien), also

die Hauptnachweislinien, bevorzugt emittiert werden.
(Scheller).

Spektrographische Arbeiten

aa) Anregung durch kondensierte Funkenentladung und Verdampfungsanalyse

Geilmann und K.H. Neeb (1959) benützten bei ihren Untersuchungen zur Anregung die kondensierte Funkenentladung. Nach vollständigem Aufschluß der organischen Substanz mit der Salpeter-Schwefelsäuremethode unter Zusatz von Perchlorsäure wird Thallium durch die sog. Verdampfungsanalyse mittels Erhitzen im Wasserstoff-, Sauerstoff-, Luft- oder Stickstoffstrom abgetrennt. Darauf erfolgt die Bestimmung im kondensierten Sublimat. Zu diesem Zwecke wird die zu bestimmende Thalliummenge auf einem mit einer Aluminiumkappe versehenen Kühlfinger aus Metall aufgefangen und anschließend spektrographisch untersucht. Die Kappe läßt sich hierbei direkt als Elektrode für die kondensierte Funkenentladung verwenden. Dieses für feste, glühbeständige Massen ausgearbeitete Verfahren ist auch auf Lösungen übertragbar, und zwar wird das Thallium durch Konzentrationsfällung auf geeignete Träger niedergeschlagen, von denen aus eine Verdampfung möglich ist. Auf diese Weise sind noch wenige ng Thallium in 500 ml Lösung zu erfassen.

Mit der Verdampfungsanalyse wird zwar ein Verfahren beschrieben, das den Vorteil einer sehr niedrigen Nachweisgrenze bietet, das aber infolge seiner Empfindlichkeit einen erheblichen Aufwand und große Erfahrung erfordert.

bb) Anregung durch Hochspannungswechselstrombogen

Bei seinen spektralanalytischen Untersuchungen verwendet Wolff (1948) zur Anregung des Spektrums einen Hochspannungswechselstrombogen, da dieser der Funkenentladung aus folgenden Gründen überlegen ist: Der Anteil des Untersuchungsmaterials am Entladungsvorgang ist hierbei geringer als beim Bogen, außerdem stört bei Funkenentladung die starke Anregung von Luftlinien und Zyanbanden die Auswertung; daneben kann durch die starke Durchschlagskraft des Funkens das Untersuchungsmaterial von der Elektrode geschleudert werden. Auf Grund von Erfahrungen empfiehlt er deshalb den Hochspannungswechselstrombogen, da dieser infolge gleichmäßiger Erhitzung beider Elektroden das Probenmaterial gleich stark abträgt.

cc) Anregung durch Gleichstromkohlebogen

Preuss (1950) gibt bei seinem spektrographischen Nachweis von Thallium vor der Funkenentladung dem Gleichstromkohlebogen den Vorzug, wo die im Lichtbogen ionisierten Elemente sich vor der Kathode in einer sog. "Glimmschicht" anreichern. Diese Tatsache und das fraktionierte Verdampfen der einzelnen Elemente gewährleisten die hohe Empfindlichkeit dieser Methode, die eine Nachweisgrenze von 3 - 10 µg % in unvorbereitetem Material aufweist.

Nach Wolff sei jedoch der Gleichstromkohlebogen auf Grund seiner fraktionierten Verdampfung mit Fehlerquellen behaftet und deshalb für eine quantitative Bestimmung fragwürdig.

dd) Anregung durch Lichtbogen

In neuerer Zeit entwickelten van Calker und Wischgoll (1963) eine spektrochemische Untersuchungsmethode mit

Lichtbogenanregung an biologischem Analysenmaterial. Hierbei werden auf aschearme Filterpapierstreifen (4,5 . 9 mm) 0,1 ml der zu untersuchenden Lösung mit einer Pipette aufgetragen. Die Streifen werden sodann gerollt und in einer Lochelektrode einer spektrographischen Untersuchung unterzogen. Nach Ansicht der Autoren genügt hierbei eine Bogenanregung von 30 sec Dauer. Für die Thalliumlinie λ 2767 wird die Nachweisgrenze für Wasser mit 5 ppm, für Blut mit 3 ppm und für Urin mit 1 ppm angegeben. Für Urin würde das umgerechnet bedeuten, daß pro 0,1 ml 0,1 μ g Thallium nachweisbar wären, was einem Thalliumgehalt von 1 mg/l entspricht. Es kommen im Harn jedoch weit geringere Konzentrationen vor, die mit diesem Verfahren nicht mehr nachzuweisen sind.

C. Eigene Untersuchungen

=====

Um die geringen Konzentrationen der in pathologischen Harnen und in der Leber vorkommenden Thalliummengen mit einem sicheren, qualitativen Nachweis erfassen zu können, wurde versucht, ein schnelles und bequemes Verfahren zu entwickeln, das im folgenden beschrieben werden soll.

I. Versuche zur Feststellung der Grenze der Thalliumnachweises mit dem verwendeten Spektrographen

1. Einpipettieren und Eintrocknen der Untersuchungslösung

Zunächst galt es, die Grenze des Thalliumnachweises mit dem 1,5 m - Spektrographen der Jarrell-Ash-Company, Modell 78-080, festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Thallium-Mikrogramm-Mengen (0,05; 0,1; 0,5; 1; 5 und 10 μ g Thallium) in Form von Thalliumacetatlösung jeweils mit einer Mikropipette in die Bohrung einer Spektralkohle einpipettiert. (Verwendet wurden Spektralkohlen der Ringsdorff-Werke, und zwar unten RW 0076 und

oben RW 0085.) Anschließend wurde mit einer Infrarotlampe eingetrocknet. Der Pipettier- und Eintrocknungsvorgang wurde so lange wiederholt, bis sich die Untersuchungsflüssigkeit vollständig in der kleinen Bohrung der unteren Spektralkohle befand.

2. Spektrographische Untersuchung in Kohlendioxyd-atmosphäre

Nachdem nun die Spektralkohlen in der besprochenen Weise angefüllt waren, wurde anschließend im Lichtbogen jeweils bei 3 Ampère 3 min lang spektrographisch untersucht. Dabei wurde wegen der bei Benützung von Kohleelektroden im Bereich von 4200 Å und 3500 Å auftretenden Zyanbanden die Schöntag-Gasschutzkuvette verwendet, die von Kohlendioxyd durchströmt wird und so zum Teil die Zyanbanden unterdrückt. Bei der Auswertung des Spektrogrammes im Projektionsgerät von Jarrell-Ash wurde wegen der Zyanbanden, die trotz Arbeitens in Kohlendioxydatmosphäre noch auftraten, die zwar lange nicht empfindlichste, aber für die Auswertung günstigste Thallium-Spektrallinie bei 2767,88 Å⁽³⁾ herangezogen. Sie war bei einer Thalliummenge von 5 µg noch als eine deutlich geschwärzte Linie zu sehen. Dieses Ergebnis schien jedoch nicht befriedigend.

3. Vermischung der Untersuchungslösung mit Spektralkohlepulver nach Opitz

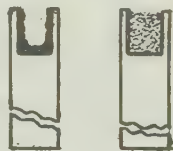
Nun wurden nach Opitz wieder jeweils verschiedene Thalliummengen (0,05; 0,1; 0,5; 1; 5 und 10 µg Thallium) in Form von Thalliumacetatlösung in einem Becherglas unter mäßigen Temperaturen zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Äther, der mit Bromwasserstoffsäure gesättigt und mit Brom versetzt ist und in dem Thallium besonders gut löslich ist, aufgenommen, mit Spektralkohlepulver gut vermischt, aufgesaugt und getrocknet. Die so entstandene Masse wurde nun mit Hilfe eines kleinen Metallspatels in die Bohrung

der einen Spektralkohle gebracht. Anschließend wurde unter den gleichen Bedingungen wie beschrieben die spektrographische Untersuchung durchgeführt. Bei der Auswertung ergab sich diesmal eine Nachweisgrenze von $1 \mu\text{g}$ Thallium.

4. Diskussion der Empfindlichkeitssteigerung

Der Grund der Empfindlichkeitssteigerung und der Vorteil dieser Art, die Untersuchungslösung mit Spektralkohlepulver aufzunehmen, dürfte in der Absorptionskraft des Spektralkohlepulvers und der daraus resultierenden besseren Überführung des Thalliums vom Becherglas in die Elektrode und in der gleichmäßigen Verteilung des Thalliums in der Kohlelektrode zu suchen sein, was sich wiederum auch auf eine gleichmäßige Belichtung des Films auswirken dürfte. (Verwendet wurde von der Firma Kodak der Film "Spektrum Analysis No. 1".)

Wie in Abb. 1a ersichtlich, verbleibt der thalliumhaltige Rückstand am Boden und an den Wänden der Kohle und kommt deshalb nur ungleichmäßig im Lichtbogen zur Verdampfung.



a

b

Abb.1

Abb. 1b zeigt die feine Verteilung der mit Spektralkohlepulver aufgenommenen und vermischten thalliumhaltigen Lösung und die gleichmäßige Verteilung in der gesamten Kohlebohrung.

5. Spektrographische Untersuchung in Argonatmosphäre

a) Nutzbarmachung empfindlicherer Nachweislinien

Nach Ansicht von Machata und Neuninger (1958) ist der spektrographische Nachweis eines Elementes erst dann als gesichert anzusehen, wenn mindestens 2-3 "letzte Linien" deutlich zu erkennen sind. Deshalb war es das Ziel dieses Versuches, neben der Linie λ 2767,88 (3) auch die empfindlicheren Spektrallinien λ 3775,73 (6), λ 3529,41 (4) und λ 3519,21 (6) für die Auswertung heranzuziehen.

(Die stärkste Thalliumlinie $\text{\AA}$ 5350 (7) im sichtbaren grünen Spektralbereich wird bei unseren Versuchsbedingungen vom Filmmaterial nicht erfaßt.) Gerade die in Frage kommenden Linien werden jedoch durch die im Bereich zwischen 3500 $\text{\AA}$ und 4200 $\text{\AA}$ auftretenden Zyanbanden gestört. Auch die Verwendung der mit Kohlendioxyd durchströmten Schöntag-Gas-schutzkuvette führte zwar zu einer gewissen Unterdrückung der Zyanbanden, die jedoch zu gering erschien.

b. Durchleitung von Argon als indifferentes Gas

Die Verwendung von Argon als durchströmendes indifferentes Gas brachte den erwünschten Erfolg einer klaren, von Zyanbanden ungestörten photographischen Aufzeichnung, welche nunmehr auch die Heranziehung der empfindlicheren Thalliumlinien erlaubte.

c. Änderung der Anregungsbedingungen

Die neuen, verbesserten Versuchsverhältnisse gaben dazu Anlaß, die Anregungsbedingungen des Lichtbogens einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. Die Anregungsdauer wurde zwischen 1 und 3 Minuten, die Stromstärke zwischen 3 und 10 Ampère variiert. Optimale Verhältnisse wurden festgestellt, wenn bei 10 Ampère eine Minute lang spektrographiert wurde.

d. Spektrographie und Auswertung

Es wurden wieder je 0,05; 0,1; 0,5; 1; 5 und 10 μg Thallium in Form von Thalliumacetatlösung mit Spektralkohlepulver vermischt, in die Kohleelektrode übergeführt und bei 10 Ampère 1 Minute lang spektrographisch untersucht. Bei der Auswertung wurden bei 0,1 μg Thallium die Thalliumnachweislinien 2767, 3519 und 3775 $\text{\AA}$ noch als deutlich geschwärzt wahrgenommen. Bei 1 μg wurde auch die Linie $\text{\AA}$ 3529 gut sichtbar.

II. Harn

1. Zu erwartende Thalliumkonzentrationen im Harn nach subletalen und letalen Vergiftungen

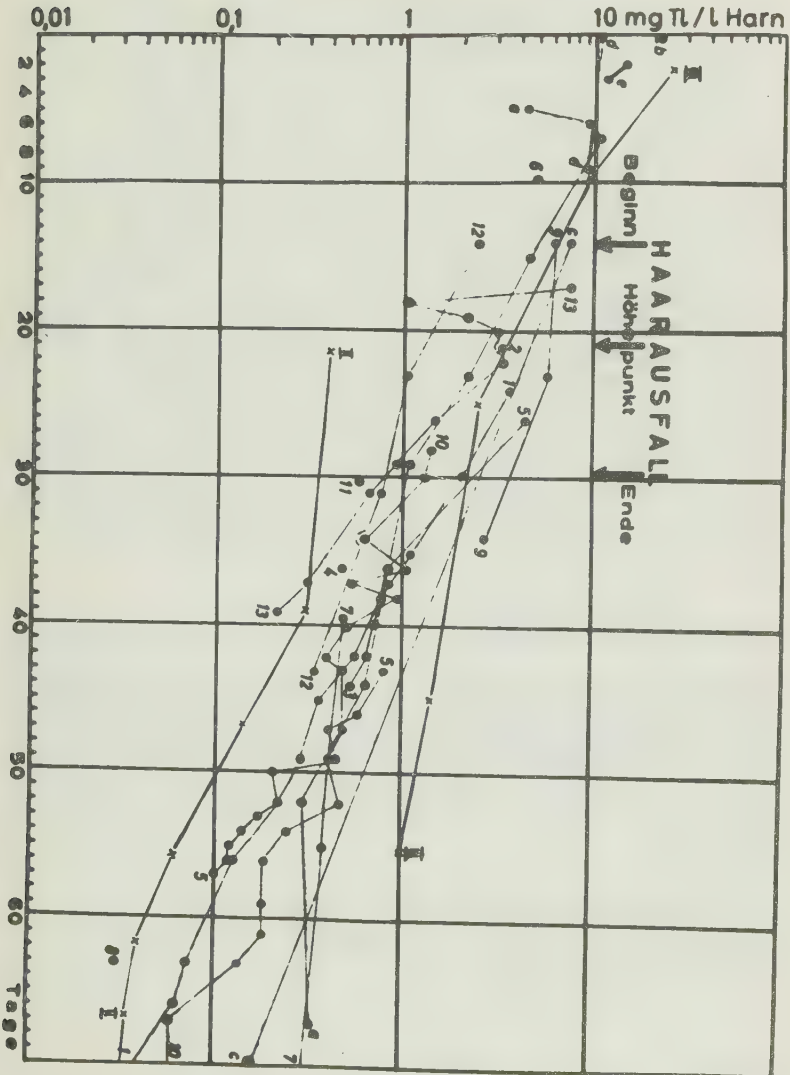
Zur weiteren Entwicklung der Methode war es notwendig, zu wissen, in welcher Harnmenge und unter welchen Umständen solch geringe Mengen Thallium vorkommen. Weinig und Schmidt (1963) weisen darauf hin, wie wesentlich der Zeitfaktor für die Beurteilung von Vergiftungen und Vergiftungsabläufen ist. Bei subletalen Thalliumvergiftungen läßt sich ein gesetzmäßiger, und zwar exponentieller Abfall der Thalliumkonzentration im Harn im Lauf von Wochen feststellen. Über die anfängliche Harnkonzentration werden Angaben von ca. 10 mg/l gemacht, während nach einer Ausscheidungszeit von 2 - 3 Monaten Werte von 0,01 mg Thallium/l erreicht sind. Aus dem Kurvenverlauf der Ausscheidungskonzentration des Thalliums läßt sich eine Halbwertszeit von 9 - 11 Tagen ablesen (s. Abb. 2). Erst nach weiteren Wochen dürften wieder normale Thalliumwerte erreicht sein. Diese geben Geilmann, Beyermann, K.H. Neeb und R. Neeb (1960) mit 50-100 ng/l an, womit wahrscheinlich gemacht wurde, daß Thallium ein regelmäßig vorhandenes Spurenelement im tierischen Organismus ist.

Auch über die in der Literatur angegebenen Thalliumwerte nach letalen Intoxikationen geben Weinig und Schmidt eine Zusammenfassung. Die zitierten Autoren machen folgende Angaben:

<u>Heyndrickx</u> (1955):	26,9 mg Thallium/l Harn
<u>v. Itallie und Bylsma</u> (1928):	50 mg Thalliumacetat/l Harn
<u>Bochkor</u> (1937):	7,1 mg Thalliumacetat/l Harn (bei einem Knaben)
<u>Weinig</u> :	0,8 mg Thallium/l Harn

Bei zwei weiteren letalen Fällen wurden im hiesigen Institut jeweils 4,5 mg Thallium/l Harn festgestellt.

Konzentrationsabfall von Thallium im Harn bei
subletalen Vergiftungen
(nach Weinig und Schmidt (1963))



2. Notwendigkeit von Abtrennungsmethoden

Um Thalliumintoxikationen nach längerem Verlauf noch sicher erkennen zu können, ergab sich aus der Gegenüberstellung der nach Wochen vorkommenden Thalliumgehalte und der Nachweisgrenze von ca. 0,1 µg bei Testlösungen die Notwendigkeit, von größeren Harnmengen auszugehen. Nach den Angaben der wissenschaftlichen Tabellen von Geigy enthält die Tagesharnmenge von 1,5 l ca. 15 g anorganische Substanz. Nehmen wir als Ausgangsmenge z.B. 50 ml Harn, so wären demnach darin 0,5 g anorganische Substanz, die nach einer nassen Veraschung im Rückstand blieben. Derartige Mengen von Fremdschubstanz stören jedoch in erheblichem Maß den Nachweis der relativ geringen Mengen Thallium. Außerdem bestehen große Schwierigkeiten, soviel Untersuchungsmaterial in die Bohrung der verwendeten Kohleelektroden unterzubringen. Es mußte also nach einer geeigneten Methode gesucht werden, mittels der eine quantitative Abtrennung des Thalliums von möglichst allen Elementen erzielbar ist, und ferner eine Anreicherung, sodaß es möglich wird, zum Nachweis geringster Thalliummengen von relativ großen Substanzmengen auszugehen.

a) Konzentrationsfällung

Bretschneider (1949) verwendet zur Abtrennung des Thalliums die Konzentrationsfällung. Aus ammoniakalischer, ammoniumsulfidhaltiger Lösung wird nach Zusatz von Aluminiumchlorid das Thallium als Sulfid ausgefällt und der Nachweis direkt im Aluminiumniederschlag spektroskopisch durchgeführt.

Auch Geilmann und K.H. Neeb (1959) verwendeten bei ihrer Verdampfungsanalyse die Konzentrationsfällung, um das Thallium niederzuschlagen.

b) Extraktionsmethoden

Eine wesentlich sicherere Abtrennung des Thalliums von Fremdschubstanz wird durch die Extraktionsmethoden gewährleistet. Diese Verfahren beruhen auf der guten Löslichkeit von $H(Tl Cl_4)$ und besonders $H(Tl Br_4)$ in verschiedenen organischen Lösungsmitteln.

Weitverbreitet ist die Extraktion von Thallium (III)-Chlorid in stark salzsaurer Lösung mit Diäthyläther (Wada und Ishii (1938)). Nach Lounamaa (1955) kann Thallium (III)-Chlorid auch mit Isopropyläther extrahiert werden. Stavinoha und Nash (1960) verwendeten 2-Octanon. Nach den von Bretschneider (1949) durchgeführten Untersuchungen läßt sich bei Verwendung von schwach bromwasserstoffsäuren Lösungen allein das Thallium vollständig extrahieren. In einem Arbeitsgang erreicht man eine weitgehende Abtrennung. In 1 - 1,5 n bromwasserstoffsaurer Lösung sollen außer Thallium nur Gold und Indium in geringen Mengen extrahiert werden.

Von den vielen angegebenen und bekannten Extraktionsmethoden scheint für eine schnelle und weitgehende Trennung die von Geilmann (1950) und K.H. Neeb (1956) beschriebene sehr geeignet zu sein, wonach die Thalliumextraktion in Bromwasserstoffsäure zwischen 0,5 und 3 n quantitativ verläuft. (Höhere Aciditäten wurden nicht geprüft).

3. Thalliumnachweis im Harn

a) Veraschung der organischen Substanz

Zunächst wurden je 25 ml Harn mit je 0,05; 0,1; 0,5; 1; 5 und 10 µg Thallium in Form von Thalliumacetat versetzt und dann mineralisiert. Die nasse Veraschung der organischen Substanz erfolgte nach Weinig unter Zugabe von 5 ml Schwefel- und 10 ml Salpetersäure bis zum teilweisen Abrauchen der Schwefelsäure. Nach dem Abkühlen wurden tropfenweise insgesamt 1-2 ml 70 %ige Perchlorsäure hinzugefügt und bis zur Trockne abgeraucht. Der Rückstand muß weiß sein, andernfalls die Perchlorsäurebehandlung zu wiederholen ist. Hierauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure die Wand des Becherglases abgespült und erneut gut abgeraucht.

b) Extraktion des Thalliums

Der so gewonnene weiße Rückstand wurde nach Geilmann zur Abtrennung von Thallium mit ca. 10 ml n-Bromwasserstoffsäure versetzt. Dann wurde Bromwasser (ca. 0,5 - 1 ml) bis zur bleibenden deutlichen Gelbfärbung durch freies Brom hinzugefügt und die Lösung auf 50°C erwärmt. Nach dreimaligem Ausschütteln mit Äther, der mit Bromwasserstoffsäure gesättigt und mit Brom versetzt ist, wurden die Extrakte vereinigt und der Äther abgedampft. Der verbliebene Rückstand wurde erneut mit bromwasserstoffsäure- und bromwassergesättigtem Äther aufgenommen und anschließend mit Spektralkohlepulver gut vermischt. Dann wurde der Äther abgedampft. Der so verbliebene Kohlerückstand wurde mit einem kleinen Spatel in die Bohrung der einen Kohleelektrode eingefüllt.

c) Spektrographie in Argonatmosphäre und Auswertung

Nun wurde die spektrographische Untersuchung unter den gleichen Bedingungen (bei 10 Ampère 1 Minute lang) durchgeführt. Die Auswertung ergab diesmal eine Nachweisgrenze von 1 µg Thallium. Bei dieser Menge traten alle 4 Thalliumlinien noch durch deutliche Schwärzung hervor.

d) Diskussion des Ergebnisses

Es wurde bereits betont, daß Thallium nach Intoxikationen über lange Zeiträume von 2 - 3 Monaten ausgeschieden wird. Wenn man nach den Angaben von Weinig und Schmidt den Thalliumgehalt nach ca. 2 Monaten mit ca. 0,1 mg Thallium/l Harn und nach 3 Monaten mit ca. 0,01 mg Thallium/l Harn annimmt, so würde dies bedeuten, daß man mit der Extraktionsmethode im ersten Fall von 10 ml, im 2. Fall von 100 ml Harn ausgehen müßte, um Thallium noch sicher nachweisen und dadurch eine vorliegende Vergiftung einwandfrei diagnostizieren zu können.

III. Leber

1. Thalliumgehalte in der Leber nach letalen Vergiftungen

Angaben über Thalliumgehalte in der Leber bei letalen Vergiftungsfällen sind in der Literatur nur spärlich vorhanden. Bei subletalen Vergiftungen sind keine Leberwerte zu erhalten. Von wenigen Autoren, die über Thalliumgehalte in der Leber berichten, werden folgende Werte angegeben:

<u>Fridli:</u>	2,5 mg Thallium/100 g Leber (entspricht 3,3 mg Thalliumacetat)
<u>Goroncy und Berg:</u>	1-1,5 mg Thallium/100 g Leber
<u>Paulus:</u> (bei einem Kind)	0,5 mg Thallium/100 g Leber
(bei einem Erwachsenen)	3,4 mg Thallium/100 g Leber

Auch nach den Erfahrungen, die am hiesigen Institut gemacht wurden, bewegen sich die Lebergehalte bei letaler Thalliumvergiftung um 2 mg Thallium/100 g Lebersubstanz. Die Werte schwanken je nach der aufgenommenen Menge und den verschiedenen Bedingungen zeitlicher und konstitutioneller Art.

2. Thalliumnachweis in der Leber

Das Verfahren, das im vorigen schon für Harn ausgearbeitet wurde, sollte nun auch für den Thalliumnachweis in der Leber anwendbar gemacht werden. Zu diesem Zwecke wurden jeweils 2,5 g Leber mit 0,2 µg, 1 µg und 5 µg Thallium in Form von Thalliumacetat versetzt und in der vorher beschriebenen Weise mineralisiert. Nach der Extraktion wurde wieder unter gleichen Bedingungen spektrographiert.

Bei allen 4 Nachweislinien konnte bei einer Thalliummenge von 1 µg noch deutliche Schwärzung wahrgenommen werden.

3. Diskussion des Ergebnisses

Ein noch nachweisbarer Thalliumgehalt von 1 µg/2,5 g Lebersubstanz bedeutet, daß man bei einer Thalliumintoxikation noch einen Gehalt von 40 µg Thallium/100 g Lebersubstanz sicher erkennen könnte. Dieser Wert liegt bei weitem unter den bei letalen Vergiftungen vorkommenden Gehalten. Man könnte also noch von viel weniger Substanz als 2,5 g ausgehen, da dadurch auch die Veraschung erleichtert würde.

IV. Praktische Anwendung des Verfahrens auf zwei forensische Fälle

Zum Schluß wurden für Harn und Leber je ein forensischer Fall, von dem bereits der polarographische Thalliumwert vorhanden war, einer spektrographischen Untersuchung unterzogen, um das mit Zusatzversuchen ausgearbeitete Verfahren auf seine Verwendbarkeit in der gerichtsmedizinischen Praxis zu prüfen; denn es könnte immerhin möglich sein, daß bei Vergiftungen noch andere Metalle auftreten, die den Thalliumnachweis erschweren.

Bei einem subletalen Fall wurde nach 14 Tagen im Harn ein Thalliumgehalt von 2,5 mg/l Harn polarographisch festgestellt. Von demselben Harn wurden nachträglich je 25, 10 und 5 ml (entsprechend 75,5; 25 bzw. 12,5 µg Thallium) nach der beschriebenen Methode spektrographisch untersucht. Es zeigten sich noch bei 5 ml sehr deutlich die 4 Thalliumlinien.

Bei einem letalen Vergiftungsfall, dessen polarographischer Leberwert 1,8 mg Thallium/100 g Lebersubstanz betrug, wurden je 5;2 und 1 g Leber in der oben angegebenen Weise aufgearbeitet und einer spektrographischen Analyse unterworfen. Die herangezogenen Leberausgangsmengen enthielten umgerechnet 90, 36 bzw. 18 µg Thallium. Selbst bei 1 g (also 18 µg Thallium) Lebersubstanz als Ausgangsmaterial ergaben sich noch sehr starke Thalliumnachweislinien.

Somit konnte durch die Anwendung des spektrographischen Thalliumnachweises in Harn und Leber auf zwei forensische Vergiftungsfälle die Brauchbarkeit des Verfahrens in der gerichtsmedizinischen Praxis erfolgreich demonstriert werden.

D. Zusammenfassung

=====

Es wird zunächst ein Überblick über die wichtigsten Analysenverfahren für Thallium auf chemischer und physikochemischer Grundlage gegeben, die jedoch zum Teil nur Milligramm-Mengen von Thallium erfassen und deshalb wegen ihrer geringen Empfindlichkeit und mangelnden Spezifität abzulehnen sind. Für einen sicheren Nachweis von Thallium gebührt der Vorzug den physikalischen Nachweisverfahren, wie Polarographie, Voltametrie, Aktivierungsanalyse und Spektrographie. Neben wenigen Verfahren, wie z.B. der Aktivierungsanalyse und der Massenspektrometrie, besitzt allein die Spektrographie hohe Spezifität, die für die forensische Begutachtung von Vergiftungsfällen gefordert werden muß. Nachdem sich trotz eines neu eingeführten Verfahrens zur Überführung der thalliumhaltigen Substanz in die Kohleelektrode die Nachweisgrenze für Thallium im Harn nach Vergiftungen bei den wenigen Zehntelmillilitern Untersuchungslösung, die sich in der engen Kohlebohrung unterbringen lassen, als zu gering erwies, stellte sich die Forderung, von größeren Mengen Untersuchungssubstanz, etwa in der Größenordnung von 10 - 100 ml Harn, auszugehen. Zu diesem Zwecke wurde ein geeignetes Extraktionsverfahren eingeführt, bei dem durch Ausschütteln mit Äther, der mit Bromwasserstoffsäure gesättigt und mit Brom versetzt ist, eine quantitative Abtrennung und eine Anreicherung des Thalliums gelang. Im folgenden wurden praktische Versuche über den Thalliumnachweis in Harn und Leber beschrieben, bei denen sich für unser Verfahren eine unterste, absolute Nachweisgrenze von 1 µg Thallium ergab. Darüber hinaus gestattet es jedoch die Extraktionsmethode, von beliebigen Mengen Untersuchungssubstanz auszugehen, um Thallium in Mengen zu isolieren, die über der spektrographischen Nachweisgrenze von Thallium liegen.

E. Literaturverzeichnis
=====

1. Bambach, K.
"Estimation of traces of lead and thallium in pharmaceutical chemicals. A simple Dithizone limit test."
Anal. Chemistry 12, 63 (1940)
2. Bochkor, A.
Ann. méd. lég. 17, 1 (1937); zit. Heyndrickx (1954)
3. Bock, R. und E. Zimmer
"Fluorometrische Bestimmung kleiner Thalliummengen"
Z. Anal. Chem. 198, 170 (1963)
4. Bodnár, J. und A. Terényi
"Titrimetrische Bestimmung des Thalliums in Zeliopräparaten"
Z. Anal. Chem. 69, 29 (1926)
5. Bretschneider, G.
Diplomarbeit, Hannover 1949
6. van Calker, J. und B. Wischgoll
"Quantitative spektrochemische Untersuchung mit Lichtbogenanregung an biologischem Analysenmaterial"
Vortrag auf der Tagung des "Deutschen Ausschuss für Spektrochemie" und der "Arbeitsgruppe Massenspektroskopie"
Erlangen, 1963
7. Duvivier, J., R. Versie, J. Bonnard und A. Noirfalise
"Methode de dosage du thallium en toxicologie."
Clin. Chim. Acta 9, 454-460 (1964)
8. Fischer, H. J.
"Dithizonverfahren in der chemischen Analyse"
Z. Angew. Chem. 50, 919 (1937)

9. Forche, E.
"Polarographische Studien"
Inauguraldiss., Leipzig (1938)
10. Fridli, R.
"Über die jodometrische Bestimmung des Thalliums auch in Gegenwart von Ferri-Eisen. Seine Bestimmung in Leihenteilen."
Dtsch. Z. Gerichtl. Med. 15, 478 (1930)
11. Friedrich, H. C. und H. Friedrich
"Zur Frage der internen Therapie von Alopecien."
Aesth. Medizin 13, 45 (1964). Ref. Med. Klin. 59, 750 (1964)
12. Geigy
"Dokumenta Geigy, Wissenschaftliche Tabellen."
6. Aufl. S 497-504 (1960)
13. Geilmann, W.
"Zur Erkennung von Thalliumvergiftungen"
Pharmazie 5, 531 (1950)
14. Geilmann, W. und K. H. Neeb
"Die Verwendung der Verdampfungsanalyse zur Erfassung geringster Stoffmengen. II. Der Nachweis und die Bestimmung kleinster Thalliumgehalte."
Z. Anal. Chem. 165, 251 (1959)
15. Geilmann, W., K. Beyermann, K. H. Neeb und R. Neeb
"Thallium ein regelmäßig vorhandenes Spurenelement im tierischen und pflanzlichen Organismus."
Biochem. Ztschr. 333, 62-70 (1960)
16. Goroncy, G. und R. Berg
"Über Thalliumvergiftung"
Dtsch. Z. Gerichtl. Med. 20, 215 (1933)

17. Haberda, A.
"Giftmord durch Thallium"
Beitr. Gerichtl. Med. 7, 1 (1928)
18. Heyndrickx, A.
"Etude toxicologique d'un cas d'empoisonement aigu par raticide au thallium."
Ann. méd. lég. 34, 210 (1954), zit. Weinig und Schmidt (1963)
"Etude toxicologique d'un cas d'empoisonement subaigu par raticide au thallium."
Ann. méd. lég. 35, 276 (1955), zit. Weinig und Schmidt (1963)
19. Heyrovský, J.
"Polarographisches Praktikum"
Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1960)
20. Hilsch, R.
"Alkali-halide phosphors containing heavy metals"
Proc. physik. Soc. (London), 49, extra part 40 (1937),
zit. Bock, R. und E. Zimmer (1963)
21. Issa, I. M. und R. M. Issa
"Potentiometrische Titration mit alkalischer Permanganatlösung"
Analyst 79, 771 (1954)
Ref. in Z. Anal. Chem. 148, 213 (1955/56)
22. Itallie, L.v. und U. G. Bylsma
"Toxicologie en gerechtelijke scheikunde"
Amsterdam, Centen, 1928, p. 399, zit.
Weinig und Schmidt (1963)
23. Kisser, W.
"Fluorometrische Mikrobestimmung von Thallium mit Rhodamin B."
Arch. f. Toxikol. 20, 108 (1963)

24. Lounamaa, K.
"Bestimmung kleiner Mengen Thallium in Blei.
Extraktion des Thallium(III)-Chlorids mit
Isopropyläther."
Z. Anal. Chem. 147, 196 (1955)
25. Machata, G. und H. Neuninger
"Schnellverfahren zur Ermittlung von Metallgiften"
Arch. f. Toxikol. 17, 41 (1958)
26. Marmé, W.
Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 20, 397 (1867)
Zit. Goroncy, G. und R. Berg (1933)
27. Moser, L. und W. Reif
"Die mikroanalytische Bestimmung des Thalliums
und des Bleis"
Mikrochemie, Emich Festschrift, Wien 1930, S. 215
28. Neeb, K. H.
"Die polarographische Bestimmung kleiner Mengen
Thallium"
Diplomarbeit, Mainz (1956)
29. Neeb, R.
"Anodische Amalgamvoltametrie"
Z. Anal. Chem. 171, 321 (1959)
30. Paulus, W.
"Über die Verteilung von Thallium bei Vergiftungen"
Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 204, 186 (1947)

31. Pavelka, F. und H. Morth
"Eine Schnellmethode zur Bestimmung kleiner
Mengen Thallium neben Blei und Wismut."
Mikrochemie 11, 30 (1932)
32. Preuss, E.
"Zum spektroanalytischen Nachweis von Thallium."
Biochem. Ztschr. 320, 258 (1950)
33. Riecke, E., H. G. Bode und G. W. Korting
Lehrbuch der Haut- und Geschlechtskrankheiten
G. Fischer Verlag, Stuttg., 9 Aufl. 1962, S. 820
34. Schee, J.
"Über den Nachweis des Thalliums in den Organen
kleiner, durch "Zelioweizen" vergifteter Tiere"
Beitr. Gerichtl. Med. 7, 14 (1928)
35. Scheller, H.
"Einführung in die angewandte spektrochemische
Analyse."
VEB Verlag Technik, Berlin (1960)
36. Schöntag, A.
"Die spektrographischen Folgen der Variation des
Entladungsgases beim Kohlebogen und Hoch-
spannungsfunken."
Mikrochim. Acta, 376 (1955)
37. Shaw, P. H.
"Colorimetric Determination of Thallium."
Anal. Chemistry 5, 93 (1933)

38. Sill, C. W. und H. E. Peterson
"Fluorescence test for thallium in aqueous solution."
Anal. Chemistry 21, 1266 (1949)
"Jodometric Semimicrodetermination of thallium in ores and flue dusts."
Anal. Chemistry 21, 1268 (1949)
Ref. Z. Anal. Chem. 131, 370 (1950)
39. Specht, W. und D. Rohner
"Bestimmung von Thalliumspuren in menschlichen Haaren mittels Neutronen-Aktivierungsanalyse. I. Mitteilung"
Arch. f. Toxikol. 18, 359 (1960)
40. Stavinoha, W. B. und J. B. Nash
"Extraction and flame spectrophotometric estimation of thallium in urin."
Anal. Chemistry 32, 1695 (1960)
41. Stich, C.
"Kolorimetrische Bestimmung von Thallium"
Pharmaz. Ztg. 74, 27 (1929)
42. Wada, I. und R. Ishii
Sc. pap. I. P. C. R. 34, 787 (1938)
Zit. Neeb, K. H. (1956)
43. Weinig, E.
"Die Bedeutung der Polarographie für die Gerichtliche Medizin und Kriminalistik."
Habilitationsschrift, Leipzig (1941)
"Die Polarographie im Dienste der Strafrechtspflege"
Dtsch. Z. Gerichtl. Med. 37, 322 (1943)
"Die polarographische Bestimmung des Thalliums in Leichenteilen."
Dtsch. Z. Gerichtl. Med. 38, 199 (1943/44)

44. Weinig, E., G. Neugebauer und I. Neugebauer
"Polarographische Bleibestimmung in Blut und Harn."
Arch. Hyg. (Berl.) 139, 551 (1955)
45. Weinig, E. und Gg. Schmidt
"Über den Konzentrationsabfall des Thalliums im Harn bei subletalen Vergiftungen am Menschen."
Beitr. Gerichtl. Med. 22, 331 (1963)
46. Wolff, H.
"Die quantitative Spektralanalyse von Spurenelementen in Blut und Organen."
Biochem. Ztschr. 318, 430 (1948)

Zum Schluß der Arbeit erlaube ich mir, Herrn Professor Dr.Dr.E. Weinig für die Überlassung des Themas meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Frau Dozentin Dr.Dr.M. Geldmacher-v.Mallinckrodt für die zahlreichen Anregungen und für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Für die tatkräftige Unterstützung bei den praktischen Versuchen sei Herrn Oberpräparator O. Opitz herzlich gedankt.

Lebenslauf

Am 5.4.1940 wurde ich als Sohn des Arztes Dr. Franz Blanz und seiner Ehefrau Henriette geb. Gauss in Groß-Betschkerek / Jugoslawien geboren. Im Juli 1940 übersiedelte ich mit meinen Eltern nach Bayern, wo sich mein Vater nach Zwischenstationen in Schwandorf, Coburg und Hof 1945 in Bad Windsheim /Mfr. als Facharzt für Chirurgie niederließ. Dort besuchte ich von 1946 bis 1950 die Volksschule, bis ich im Herbst 1950 in das örtliche Gymnasium übertrat, wo ich im Sommer 1959 die Reifeprüfung ablegte.

Im darauffolgenden Wintersemester 1959/60 begann ich in Erlangen an der Friedrich-Alexander-Universität das Studium der Medizin und bestand nach dem Wintersemester 1961/62 die Ärztliche Vorprüfung. Nachdem ich im ersten klinischen Semester noch hier inskribiert war, studierte ich im Wintersemester 1962/63 an der Universität Innsbruck und im Sommersemester 1963 an der Wiener Universität. Seit dem Wintersemester 1963/64 war ich wieder Hörer der Universität Erlangen, wo ich nach dem Wintersemester 1964/65 mein Studium mit der Ärztlichen Prüfung abgeschlossen habe.

Offsetdruck - Fotodruck

- J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Telefon 22990 -